# 不規則系のバンドギャップ(計算機による固体相転移の研究,科研費研究会報告)



合田, 正毅; 星野, 公三

# 不規則系のバンドギャップ

新潟大、工　合田正毅
星野公三

## §1. 序

一般に $H=\sum_i |i\rangle \varepsilon_i \langle i| + \sum_{i\neq j}\sum |i\rangle t_{ij} \langle j| \qquad (t_{ij}=t_{ji}^*)$

で与えられる充分大きな系の固有値$\{\varepsilon_\alpha\}$と固有状態$\{|\alpha\rangle\}$を知る事は基本的な事である。系が周期系の場合にはBlockの定理を用いてこれらの量を直接求める事が出来た。しかし系が非周期系又は不規則系の場合にはこれらの量を直接求める手法は数値計算以外にほとんど無く、いくつかの側面から群盲ゾウをなぜる如く推論をする。パーコレーションやアンダーソン局在等は側面の例である。ここでは話をバンドギャップに限り既存の定理の不備を改善する一つの定理を示し、その意味するところを考える。

バンドギャップに関して成されてきた議論は、およそ三つに大別される。一つはSaxon－Hutner[1]に始まるいわゆるSaxon-Hutner-type conjectureの正当化をめざすもので、Luttinger[2]、堀 松田[3]、Thouless[4]等により一次元クローニッヒ－ペニーモデル、質量のみが違う一次元鎖及び混晶、対角項のランダムネスのみを含む合金等について正当化された。　もう一つはWeaire－Thorpeモデル（以下W-Tモデル）のバンドギャップに関する議論でWeaire[5]、Weaire and Thorpe[6]、Heine[7]、Schwartz & Ehrenreich[8]等により正確なバンドギャップの存在証明がなされている。

上記二つの場合とは違って一般の系についての議論はCourant-Fischerのmin－max定理[9]（以下min－max定理）とHadamard－Gerschgorinの定理[10]（以下H-G定理）と呼ばれる定理に代表される。min－max定理は上記一番目の議論に大きく寄与している（何らかのreference systemを必要とするところがそれ以外の系へのこの定理の適用を困難にしている）ここでの議論はもっと一般に、対角項のランダムネス、トポロジカルなランダムネスの他に非対角項のランダムネスをも含む系を扱う事を眼目としているが進展は遅い。

この小論では三番目の議論に関しH-G定理の不備を改善し、バンド間の反発効果の存在を指摘する。

## §2. 具体例

ここでは話を具体的にするため対象を狭く限定し、次の様な最近接相互作用のみのタイトリーバインディングなセル型２元合金を考える。この系にトポロジーの乱れは無く、序に書いた目的と違う感も有るが、この系には非対角項の乱れは入っており、最初の具体例としてはゆるされるであろう。

$$H=\sum_\ell |\ell\rangle \varepsilon_\ell \langle \ell| + \sum_{\ell\neq\ell'}^{N.N.}\sum |\ell\rangle t_{\ell,\ell'} \langle \ell'| \qquad (t_{\ell\ell'}=t_{\ell'\ell}^*)$$

$$
\varepsilon_{\ell} = \begin{cases} E_A & (>0) \\ E_B & (=-E_A) \end{cases}
$$

A 型原子がサイト $\ell$ にある時
B 〃 〃

$$
t_{\ell\ell'} = \begin{cases} t_{AA} & \\ t_{AB} & (=\gamma\, t_{AA}) \\ t_{BA} & (=t_{AB}) \\ t_{BB} & (=t_{AA}) \end{cases}
$$

最近接 $\ell,\ell'$ サイトが A - A 原子の対である時
〃 A - B 〃
〃 B - A 〃
〃 B - B 〃

更に簡単のため A, B 原子は *purely random* に混ざるとする。又

$W \equiv z\, t_{AA}$ 　　$z$ : *coordination number*

$\delta \equiv (E_A - E_B)/W = 2E_A/W$

とする。又エネルギーは $E/W$ で記述する事とする。

H－G 定理によるバンドギャップを先ず調べる。$\delta = 4$ の場合につきこの定理によるバンドギャップを１図 (a) の $\gamma - E/W$ 空間に ($z=6$ として) 斜線で示した。$\gamma \leqq 1$ の時は Saxon-Hutner 型の定理を満たしているが、$1<\gamma$ の時には $\gamma$ の増加とともに急速にギャップは小さくなり $\gamma = 2$ で H－G 定理が保障するギャップは消滅する。

同じモデルについて理論上の正確なバンド端は、実は 図 1 (b) のごとくである事を合田の提出した定理によって示す事が出来る。以下その事について少し述べる。

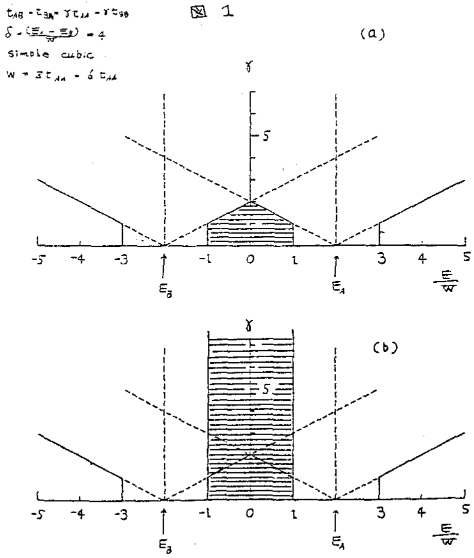


図 1

## §3. バンドギャップに関する一つの定理 [11]

<u>定理</u>

$H_a$ と $H_b$ を、それらの固有函数空間 $\Omega_a$ と $\Omega_b$ が互いに直交する、又 $H$ (固有函数空間 $\Omega$) を任意に分割して得られる二つの部分系とする。又 $H_{ab}$ をその部分系間の相互作用とする。すなわち

$$
H = H_a + H_b + H_{ab}\,, \qquad \Omega = \Omega_a \oplus \Omega_b\,.
$$

$\Sigma_a \subset \mathbb{R}$ と $\Sigma_b \subset \mathbb{R}$ をそれぞれエネルギー実軸 $\mathbb{R}$ 上で $H_a$ のスペクトル全体を含む最小の閉区間と、$H_b$ に関するそれとする。もし $\Sigma_a \cap \Sigma_b = \phi$ であり $\Sigma_a$ と $\Sigma_b$ の間に空 ($\phi$) でない最大の開区間 $\Sigma_{ab}$ が存在すれば $\Sigma_{ab}$ は $H$ のスペクトルギャップである。(証明略)

ここでの具体例についてみると、例えば$H_a$として合金中のA型原子だけから成る部分系、$H_b$としてはそれに対となるB型原子だけから成る部分系を考える。これらの部分系は$\gamma\to 0$とした時に得られ上記定理の前提を満たす。従って我々はモデルの範囲で任意に虫が食ったA系と同様な範囲で任意に虫が食ったB系についての知識があれば全系のギャップを示す事が出来る。min-max定理を使うと、全てA型原子より成る規則系のスペクトル全体を含む最小の閉区間を$\Sigma_A$ 全てB型原子より成る規則系のそれを$\Sigma_B$とすると、任意の不規則系の$\Sigma_a$，$\Sigma_b$に関し常に

$$\Sigma_a \subset \Sigma_A \quad \Sigma_b \subset \Sigma_B \text{ であり、従って } \Sigma_{ab} \supset \Sigma_{AB} \text{ である。}$$

ここに$\Sigma_{AB}$は$\Sigma_A$と$\Sigma_B$にはさまれた、エネルギー軸上の、最大の開区間である。この$\Sigma_{AB}$は具体的な例に関しては図1（b）のギャップそのものであり、このバンド端は充分大きなA型原子のクラスター及びB型原子のクラスターを考える事により任意に近づく事が出来るものなので理論上の正確なバンド端又はスペクトルの極限を与えており、正確なバンドギャップの評価になっている。

一方H−G定理では$\gamma=0$の時のAバンドとBバンドは$1<\gamma$なる時$\gamma$を大きくするに従いそれぞれの原子エネルギーを中心に対称に広がる。それに対し新しいバンドギャップ定理によると$\gamma=0$の時のギャップは$\gamma\to$大の時もつぶれる事はない。一体何が起こっているのであろうか。H−G定理に正しく取り入れられていない効果としてバンド間の反発効果とでも云うべき効果がある。2準位系が準位間の相互作用の増大とともに互いに反発する事は良く知られた事であるが準位又は状態の集合と集合の間にも、その間の相互作用の増大とともに反発する性質がある。H−G定理ではこの効果が正しく評価されていない。その結果理論的に不可能な甘いバンド端を与えてしまう。

## §4. effective なバンド端

理論上の正確なバンドギャップは新しい定理により与えられたが effective なバンド端はどうなるであろうか。証明の詳細及び$\gamma$が小さい時の摂動論は$\gamma$の増加とともに固有値がバンド間で反発する方向にシフトする事を示す。従って effective なバンド端は$\gamma$の増大とともに後退する事が期待される。又このバンド端が$E_A$ $E_B$を越えて後退する事は Lifshitz[12] 流の考えに従って$C_A=0.5$の場合はむつかしかろう。Blackman et al[13] による非対角項の乱れを考慮したCPAでの計算方法で状態密度$\rho(E/W)$と effective なバンド端の$\gamma$依存性を$C_A=0.5$の場合につき調べた結果を、それぞれ図2（$\delta=1.5$）図3（$\delta=0.5$）に示す。$\delta=4$の場合は$\delta=1.5$の場合から想像出来るので示さなかった。

図2（a）は$\delta=1.5$の場合の状態密度である。$\gamma=0$で理論上はギャップは無いのであるが effective なバンド端は Lifshitz の議

論により理解されるようにかなり後退しており、ギャップを生ずる結果となっている。$\gamma$を大きくしていくと二つのバンドはいかにも反発するが如く互いに外へ張り出し、バンドギャップは増大の傾向を示す。$\delta=0.5$の場合の状態密度（図3(a)）は$\gamma=0$の時には一つのバンドを形成している。$\gamma$の増大とともにバンドの真中に谷が出来$\gamma=3$あたりでeffectiveなギャップが出来る。このeffectiveなバンド端と$\gamma$の図は図3(b)に示されており、理論上はFermiエネルギーが零の場合に金属－非金属転移が起こる事を示唆している。

図2

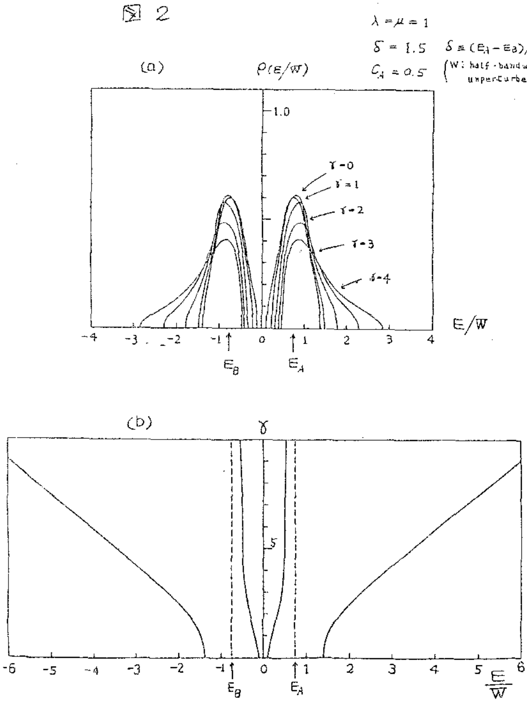
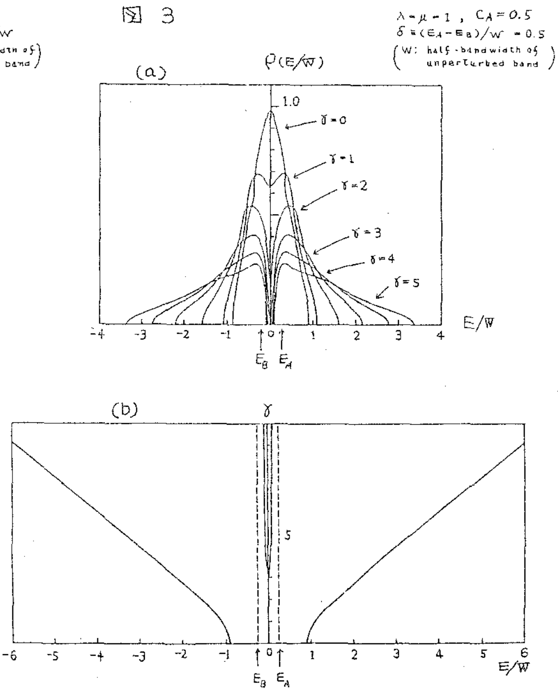



図3




## §5. 結び

以上具体例にもとづいてバンド間の反発効果の重要性を正確なバンド端とeffectiveなバンド端について見て来た。この効果は定理により一般に保障されている。例えば2元液体半導体のギャップはA, B型原子間の相互作用の詳細によらない、というような事はすぐいえる。アモルファスについて何か具体的に有効な事がいえる事が期待される。それらの結果として理論的には非対角項の乱れによる金属－非金属転移が示唆される。具体的な物質はあるであろうか？　バンドギャップの端に近い状態がどのようなものであるかについては、ここでは触れなかった。なお、ここでの話の詳細については現在投稿準備中である。[14]

References


(1) D S Saxson and R A Hutner 1949 Philips Res. Rep. 4 81

(2) J M Luttinger 1951 Philips Res. Rep. 6 303

(3) 詳細は J Hori 1968 Spectral Properties of Disordered Chains and Lattices (Pergamon, New York) を見よ

(4) D J Thouless 1970 J Phys. C: Solid St. Phys. 3 1559

(5) D Weaire 1971 Phys. Rev. Lett. 26 1541

(6) D Weaire and F Thorpe 1971 Phys. Rev. B4 2508

(7) V Heine 1971 J Phys. C:Solid St. Phys. 4 L221

(8) L Schwartz and H Ehrenreich 1972 Phys. Rev. B6 4088

(9) R Courant and D Hilbert 1953 Methods of Mathematical Physics Vol. 1 (Interscience Pub. New York) を見よ

(10) T Bellman 1960 Introduction to Matrix Analysis (Mc Graw-Hill, New York)

(11) M Goda 1981, submitted to J Phys. C:Solid St. Phys.

(12) I M Lifshitz 1964 Adv. Phys. 13 483

(13) J A Blackman, D M Esterling and N F Berk 1971 Phys. Rev. B4 2412

(14) K Hoshino and M Goda, in preparation